

ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVE SHEET

Patent Number: JP7090244
Publication date: 1995-04-04
Inventor(s): OKUNOYAMA TERU
Applicant(s):: TOSHIBA CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP7090244
Application JP19930255271 19930920
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J179/08 ; C09J7/02 ; C09J121/00 ; H01B1/22 ; H01L21/52
EC Classification:
Equivalents:

(12)

Abstract

PURPOSE: To obtain the sheet excellent in resistance to moisture and hydrolysis, causing no warpage or cracking of semiconductor chips applied therewith, by releasably setting on a substrate film an adhesive essentially comprising each specific polyimide resin and high-molecular weight rubber and electrically conductive powder.

CONSTITUTION: The objective electrically conductive adhesive sheet can be obtained by setting on a substrate film an adhesive essentially comprising (A) a polyimide resin of formula I [R<1> is tetravalent organic acid residue, a biphenyl ether tetracarboxylic acid of formula II accounts for $\geq 50\text{mol}\%$ of the total acid components constituting R<1>; R<2> is divalent diamine residue, a diamine compound of formula III (X is CH₂, O, etc.) accounts for 50-99mol% of the total diamine components constituting R<2> and a diaminosiloxane of formula IV (R<3> and R<4> are each divalent organic group; R<5>-R<8> are each 1-6C hydrocarbon; n is 0-12) 50-1mol%], (B) a high-molecular weight rubber ≥ 10000 in weight- average molecular weight and (C) electrically conductive powder.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90244

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E			
7/02	J J X			
	J K D			
	J K K			
	J L H			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-255271

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72) 発明者 奥野山 輝

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 導電性接着シート

(57) 【要約】

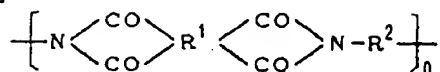
【構成】 本発明は、(A) 全酸成分のうち50 mol%以上が、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸成分からなり、全ジアミン成分のうち50~99 mol%が2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパンのようなジアミン化合物と、全ジアミン成分のうち50 ~1 mol % がビス (γ-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサンのようなジアミノシロキサンであるポリイミド樹脂と、(B) 重量平均分子量 10000以上の高分子量ゴムおよび(C) 導電性粉末を必須成分とする導電性接着剤を支持フィルム上に剥離可能に定着してなることを特徴とする導電性接着シートである。

【効果】 本発明の導電性接着シートは、耐湿性、耐加水分解性、接着性に優れ、接着層のボイド、半導体チップの反りやチップクラックの発生がない。

【特許請求の範囲】

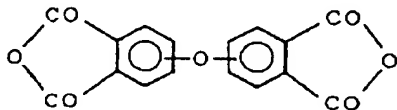
【請求項1】 (A) 次の一般式で示されるポリイミド樹脂であって、

【化1】



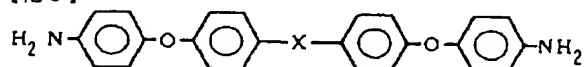
(a) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^1 は4価の有機酸残基を示して、 R^1 を構成する全酸成分のうちの50 mol %以上が、次の一般式で示されるビスフェニルエーテルテトラカルボン酸であり、

【化2】



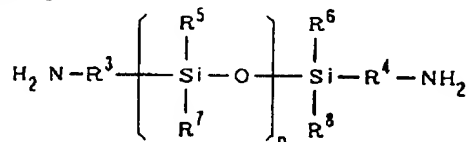
(b) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^2 は2価のジアミン残基を示し、(b-1) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50 ~ 99 mol %が、次の一般式で示されるジアミン化合物であり、

【化3】



(但し式中Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表す) (b-2) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50 ~ 1 mol %が、次の一般式で示されるジアミノシロキサン

【化4】



(但し、式中 R^3 及び R^4 は2価の有機基を、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は炭素数1~6の炭化水素を表し、 n は0又は12以下の正の整数を表す)であるポリイミド樹脂と、

(B) 重量平均分子量10000以上の高分子量ゴム

(C) 導電性粉末

を必須成分とする導電性接着剤を支持フィルム上に剥離可能に定着してなることを特徴とする導電性接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置のアッセンブリー等に使用するもので、半導体チップの反りやボイドの発生がなく、半導体チップの大型化や表面実装に対応した、接着剤を被着体に転写できる導電性接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】リードフレーム上の所定部分にIC、LSI等の半導体チップを接続する工程は、素子の長期信頼性に影響を与える重要な工程の一つである。従来からこの接続方法として、半導体チップのシリコン面をリードフレーム上の金メッキ面に加圧圧着するというAu-Si共晶法が主流であった。しかし、近年の貴金属、特に金の高騰を契機として樹脂封止型半導体装置ではAu-Si共晶法から、半田を使用する方法、導電性ペーストを使用する方法等に急速に移行してきた。

【0003】しかし、半田を使用する方法は、一部で実用化されたが半田や半田ボールが飛散して電極等に付着し、腐食断線の原因となることが指摘されている。一方、導電性ペーストを使用する方法では、通常、銀粉末を配合したエポキシ樹脂が用いられ、一部実用化されてきたが、信頼性の面でAu-Si共晶法に比較して満足すべきものが得られなかった。絶導電性ペースト使用する方法は、半田法に比べて耐熱性に優れる等の長所を有する反面、樹脂や硬化剤が半導体チップ接着用としてつくられたものでないため、ボイドの発生や耐湿性、耐加水分解性に劣りアルミニウム電極の腐蝕を促進し、断線不良の原因となることが多く、素子の信頼性はAu-Si共晶法に比べて劣っていた。また、近年、IC、LSI、LED等の半導体チップの大型化に伴い、チップクラックの発生や、接着力の低下が起こり素子の信頼性を低下させる欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、耐湿性、耐加水分解性、接着性に優れ、半導体チップの反りが少なく、また、ボイドやチップクラックの発生がなく、半導体チップの大型化と表面実装に対応した信頼性の高い導電性接着シートを提供しようとするものである。

【0005】

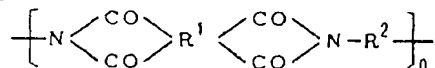
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、後述する接着剤が上記目的が達成できることを見だし、本発明を完成したものである。

【0006】即ち、本発明は、

(A) 次の一般式で示されるポリイミド樹脂であって、

【0007】

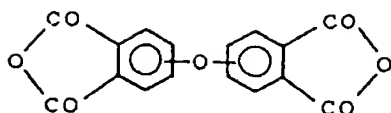
【化5】



(a) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^1 は4価の有機酸残基を示して、 R^1 を構成する全酸成分のうちの50 mol %以上が、次の一般式で示されるビスフェニルエーテルテトラカルボン酸であり、

【0008】

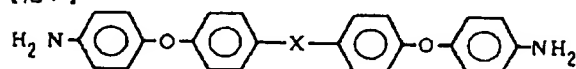
【化6】



(b) 上記ポリイミド樹脂の一般式中における R^2 は2価のジアミン残基を示し、(b-1) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50～99 mol%が、次の一般式で示されるジアミン化合物であり、

【0009】

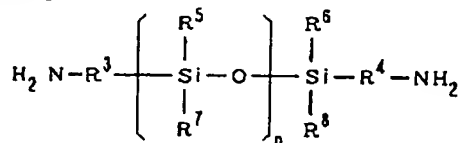
【化7】



(但し式中Xは $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ を表す) (b-2) R^2 を構成する全ジアミン成分のうちの50～1 mol%が、次の一般式で示されるジアミノシロキサンである

【0010】

【化8】



(但し、式中 R^3 及び R^4 は2価の有機基を、 $R^5 \sim R^8$ 炭素数1～6の炭化水素を表し、 n は0又は12以下の正の整数を表す)であるポリイミド樹脂と、

(B) 重量平均分子量10000以上の高分子量ゴム

(C) 導電性粉末

を必須成分とする導電性接着剤を支持フィルム上に剥離可能に定着してなることを特徴とする導電性接着シートである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明に用いる(A)ポリイミド樹脂は前記の一般式化5を有したもので、(a)酸成分と(b)ジアミン成分とを反応させて得られるものである。

【0013】ポリイミド樹脂に用いる(a)酸成分としては前記の一般式化6で示したビスフェニルエーテルテトラカルボン酸成分を使用することができる。ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸成分の具体的な化合物としては、3,3',4,4'-ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸、又はそれらの酸無水物若しくは低級アルキルエステル等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸成分は、全酸成分の50 mol%以上使用することが望ましい。50 mol%未満では耐強酸性に劣り好ましくない。

【0014】ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸以外

の酸成分としては、例えば、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビスフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビスフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、3,4,9,10-テトラカルボキシフェニレン、3,3',4,4'-ビスフェニルメタンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の無水物又は低級アルキルエステル等が挙げられ、これらは単独又は混合して前記ビスフェニルエーテルテトラカルボン酸と併用することができる。

【0015】ポリイミド樹脂に用いる(b)ジアミン成分としては、(b-1)ジアミン化合物と(b-2)ジアミノシロキサンとを一定の割合で併用する。

【0016】(b-1)ジアミン化合物として、具体的なものとして例えば、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。このジアミン化合物と後述のジアミノシロキサンとを一定の割合で併用する。

【0017】(b-2)ジアミノシロキサンとしては、前記の一般式化8を有するものを使用する。この具体的な化合物としては、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1,4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等が挙げられ、これらは単独または混合して使用することができる。

【0018】ジアミン成分として、上述した(b-1)ジアミン化合物と(b-2)ジアミノシロキサンとを一定の割合で併用することが重要である。これらの配合割合は、全ジアミン成分に対して(b-1)ジアミン化合物が50～99 mol%、(b-2)ジアミノシロキサンが50～1 mol%の割合となるように配合することが望ましい。(b-1)ジアミン化合物が50 mol%未満では、耐薬品性が低下し、また(b-2)ジアミノシロキサンが1 mol%未満では高分子量のゴム成分との相溶性が悪く、半導体素子等の無機膜(二酸化ケイ素膜や窒化ケイ素膜)に対する密着性が低下し好ましくない。

【0019】前述した酸成分とジアミン成分を反応させて得られるポリイミド樹脂は、酸成分およびジアミン成

分がブロックあるいはランダムに含有されていてもよい。

【0020】このポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミック酸樹脂 0.5g / N-メチル-2-ピロリドン 10 ml の濃度溶液として、30℃における対数粘度が 0.2 ~ 4.0 の範囲であることが好ましく、より好ましくは 0.3 ~ 2.0 の範囲である。ポリアミック酸樹脂は、ほぼ等モルの酸成分とジアミン成分とを有機溶媒中で 30℃以下、好ましくは 20℃以下の反応温度下に 3~12 時間、付加重合反応させて得られる。この重合反応における有機溶媒としては、例えば N, N'-ジメチルスルホオキシド、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジエチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミド等が挙げられ、これらは単独または混合して使用することができる。

【0021】本発明に用いる (B) 重量平均分子量 10000 以上の高分子量ゴムとしては例えば、アクリルゴム、アクリルニトリルブタジエンゴム、変性アクリルニトリルブタジエンゴム、ポリビニルブチラール等各種共重合型のゴムが挙げられ、これらは単独又は 2 種以上混合して使用することができる。高分子量ゴムの重量平均分子量が 10000 未満であると十分な可とう性が得られず、濡れが悪く好ましくない。重量平均分子量 10000 以上の高分子量ゴムの配合割合は、前述したポリイミド樹脂に対して 5 ~ 40 重量% の範囲で配合することが望ましい。その割合が 5 重量% 未満では各種基材との密着性が十分でなく、また、40 重量% を超えるとポリイミド樹脂とゴム成分との分離が起こり易く好ましくない。前述したポリアミック酸樹脂に高分子量ゴムを混合する方法としては、予めゴム成分を適当な溶剤に溶解した溶液を、ポリアミック酸樹脂溶液に混合攪拌して製造することができる。

【0022】本発明に用いる (C) 導電性粉末としては、例えば銀粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の金属粉末が挙げられ、特に制限されることなく、表面に導電層を有するものでもよく、導電性粉末を広く使用することができる。これらは単独または混合して使用することができる。

【0023】本発明の導電性接着シートの製造方法は、各成分を配合して 3 本ロール等により均一に混練してペースト状物を得る。この時にゴム等が固体である場合、あるいは作業上、粘度が高い場合は、必要に応じて有機溶剤で希釈した後、各成分を配合し、均一に混練することもできる。得られたペースト状物を支持フィルム上に均一に塗布し、加熱して溶剤を除去し厚さ 5 ~ 100 μm 程度のフィルム状導電性接着シートを製造することができる。ここで使用する支持フィルムとしては、溶剤の除去工程によって悪影響を受けないものであれば特に限定されるものではなく、例えばポリエチレンフィルム、ポ

リオレフィン重合体フィルム等が挙げられ、広く使用することができる。

【0024】得られた支持フィルム付導電性接着剤は、加熱すると支持フィルムと導電性接着剤の間の剥離特性を改良し、接着剤を支持フィルム上に残すことなく被着体に転写できる。具体的な例を挙げると、半導体素子においてダイシング工程前のウェーハの裏面にダイボンディング接着剤となる、前記導電性接着シートを張り合わせ、熱風オープン、ヒートブロック、熱風ドライヤー等によって、50~100℃の温度に 5 ~ 60 秒間加熱し、導電性接着剤のみをウェーハ裏面に転写することができる。得られた導電性接着剤付きウェーハは、通常の方法によってダイシングし、通常のアッセンブリー工程同様、リードフレーム上に各ダイシング済み半導体チップを、導電性接着剤ごとマウントし、120 ~ 200℃の温度で数秒から数分間ヒートブロック上で加熱硬化させて使用する。また、オープンで 150 ~ 200℃の温度で数分間から数時間硬化させて使用することができる。

【0025】

【作用】本発明の導電性接着シートは、特定のポリイミド樹脂、特定の合成ゴムおよび導電性粉末を必須成分とする導電性接着剤を用いたもので、大型チップの反り変形がなく、また、ボイドの発生やチップクラックがないとともに支持フィルムからの被着体への良好な転写ができるものである。

【0026】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明するが本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0027】実施例 1

攪拌機、冷却器および窒素導入管を設けたフラスコに、2,2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 36.9g (0.09mol) と、ビス (γ-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 2.49g (0.01mol) と、N-メチル-2-ピロリドン 268.3g を投入し、室温で窒素雰囲気下に 3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 30.38g (0.098mol) を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加え、室温で 12 時間攪拌してポリアミック酸樹脂溶液を得た。このポリアミック酸樹脂溶液の一部をメタノールで再沈殿し、得た白色ポリアミック酸樹脂粉末を N-メチル-2-ピロリドンで溶解し、0.5g/100ml 濃度とし 30℃での対数粘度を測定したところ、0.95dl/g であった。このポリアミック酸樹脂溶液 100 重量部 (N-メチル-2-ピロリドンの 80% 溶液) にメチルエチルケトン 70% 溶液のニポール 1072 (日本ゼオン社製、商品名、分子量 50 万) 6 重量部と銀粉末 78 重量部を混合し、3 本ロールで 3 回混練して導電性接着剤を得た。

【0028】この導電性接着剤を用いて、厚さ 40 μm のポリプロピレンフィルム上にキャストして、80℃で 60 分間、乾燥半硬化して厚さ 20 μm の接着剤層を有する導電

性接着シートを製造した。この導電性接着シートを用いて80℃のヒートブロック上でシリコンウェーハ裏面に導電性接着剤を転写させた。さらに、導電性接着剤付シリコンウェーハをフルダイシングし、ヒートブロック上でリードフレームに導電性接着剤付半導体チップを、200℃で2分間接着硬化させて半導体装置を製造した。

【0029】実施例2

攪拌機、冷却器および窒素導入管を設けたフラスコに、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン46.6g (0.09mol)と、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン 4.97g (0.01mol)と、N-メチル-2-ピロリドン 268.3g を投入し、室温で窒素雰囲気下に3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物15.50g (0.050mol)とピロメリット酸二無水物10.46g (0.048mol)を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加え、室温で10時間攪拌してポリアミック酸樹脂溶液を得た。このポリアミック酸樹脂粉末をN-メチル-2-ピロリドンで溶解し、0.5g/100ml濃度とし30℃での対数粘度を測定したところ、0.88dl/gであった。このポリアミック酸樹脂溶液100重量部(N-メチル-2-ピロリドンの80%溶液)にメチルエチルケトン70%溶液のJSRN6328(日本合成ゴム社製、商品名、分子量30万)12重量部と銀粉末80重量部を混合し、3本ロールで3回混練して導電性接着剤を得た。

【0030】この導電性接着剤を用いて、厚さ40μmのポリプロピレンフィルム上にキャストして、80℃で60分間、乾燥半硬化して厚さ20μmの接着剤層を有する導電性接着シートを製造した。この導電性接着シートを用いて80℃のヒートブロック上でシリコンウェーハ裏面に導電性接着剤を転写させた。さらに、導電性接着剤付シリコンウェーハをフルダイシングし、ヒートブロック上でリードフレームに導電性接着剤付半導体チップを、200℃で2分間接着硬化させて半導体装置を製造した。

比較例1

実施例1において得られた導電性接着剤を用いて、半導体チップとリードフレームとを200℃のオーブンで60分間接着硬化させて半導体装置を製造した。

比較例2

実施例2において得られた導電性接着剤を用いて、半導体チップとリードフレームとを200℃のオーブンで60分間接着硬化させて半導体装置を製造した。

【0031】これらの半導体装置について、接着強度、半導体チップの反り、接着剤層のボイドの有無、耐湿性試験を行ったのでその結果を表1に示した。本発明の特性が優れており、本発明の効果を確認することができた。

【0032】

【表1】

(単位)

特性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
半導体チップ接着条件 (℃×分)	200 × 2	200 × 2	200 × 2	200 × 2
硬化形態	ヒート ブロック	ヒート ブロック	ヒート ブロック	ヒート ブロック
接着強度 (kg) *1				
2 × 2mm, 25℃	5.4	6.5	4.5	5.8
4 × 12mm, 350℃	1.5	2.1	0.4	0.6
ボイドの有無 *2	○	○	×	×
チップの反り (μm) *3	5	3	30	25
導電性 (Ω・cm) *4	10 ⁻⁴ 以下	10 ⁻⁴ 以下	10 ⁻⁴ 以下	10 ⁻⁴ 以下

*1 : 銀メッキしたリードフレーム(銅系、200 μm厚)上に2 × 2mm および4 × 12mmの半導体チップを接合し、25℃および350℃の温度でプッシュプルゲージを用いて剪断力を測定した。

*2 : 半導体チップの裏面のボイドの有無を評価した。○印…ボイドの発生なし、×印…ボイドの発生有り。

*3 : ワイヤボンディング後の半導体チップの表面を表面粗さ計で測定し、半導体チップ中央部と端部との距離を測定した。

*4 : 体積抵抗率計で測定した。

【0033】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなように、本発明の導電性接着シートは、耐湿性、耐加水分解性、接着性に優れ、半導体チップの反りが少なく、また、ボイドやチップクラックの発生がなく、半導体チップの大型化と表面実装に対応した信頼性の高いものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. 6

C 0 9 J 121/00

H 0 1 B 1/22

H 0 1 L 21/52

識別記号

J E B

庁内整理番号

D

E

F I

技術表示箇所